

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
TI Textile or paper softener concentrate with low viscosity - comprises aqueous dispersion containing mono and-or di ester(s) of glycerol with fatty acid and poly ol in specified ratio and cationic and nonionic emulsifiers.

AB DE 19732396 A UPAB: 19990316

Concentrated aqueous dispersion of low viscosity for softening textiles or paper contains (a) a mono- and/or di-ester(s) of glycerol with 8-22 carbon (C) fatty acid(s) as non-ionic softener, (b) a polyol component, (c) cationic and nonionic emulsifiers, (d) 70-90 wt.% water and optionally usual additives and ancillaries. The (a):(b) weight ratio is 2.5:1 to 1:2.5.

Also claimed is a method of producing the dispersion.

USE - The dispersions are used for softening paper and textile goods and as softening rinses (all claimed), e.g. for softening paper tissues, household cloths or hygiene articles or textiles made from natural or synthetic fibers, e.g. wool, cotton, polyamide-polyester and/or polyacrylic fibers.

ADVANTAGE - Existing dispersions contain only up to 10 wt.% active substances, as more concentrated dispersions are too viscous for direct use, e.g. for spraying onto textiles or paper. The concentrates also tend to unmix. The present dispersions are concentrated and have low viscosity and high stability.

Dwg.0/0

PA (HENK) HENKEL KGAA; (COGN-N) COGNIS DEUT GMBH

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

D65

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 1/835, D21H 21/24, D06M 13/148, 13/224</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05246</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04534</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98)</b> <b>(30) Prioritätsdaten: 197 32 396.0 28. Juli 1997 (28.07.97) DE</b> <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</b> <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). WAHLE, Bernd [DE/DE]; Am Heidt 24, D-41564 Kaarst (DE). BÖNNIGER, Ludwig [DE/DE]; Ziegelheide 17, D-47906 Kempen (DE). REICHERT, Yvonne [DE/DE]; Kolpingstrasse 27, D-47829 Krefeld (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Locher Weg 37, D-40764 Langenfeld (DE).</b>			<b>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title: LOW VISCOSITY DISPERSION FOR PAPER OR TEXTILE PROCESSING</b> <b>(54) Bezeichnung: NIEDRIGVISKOSE DISPERSION ZUR PAPIER- UND TEXTILBEHANDLUNG</b> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a concentrated low viscosity aqueous dispersion containing a) a nonionic softening agent selected from among glycerin monoesters or diesters with fat acids C<sub>8-22</sub>, and theirs blends; b) a polyol compound, preferably glycerin, diethylene glucol, polyethylene glycol or 1-2-propylene glucol and their blends; c) cationic and nonionic emulsifiers; d) 70 to 90 wt. % water and possibly other appropriate auxiliary agents and additives for softening paper or textile.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Beschrieben wird eine konzentrierte, niedrigviskose, wässrige Dispersion, enthaltend a) eine nichtionische Weichmacherkomponente die aus Mono- oder Diestern des Glycerins mit C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und Mischungen hiervon ausgewählt ist, b) eine Polyolverbindung, die vorzugsweise aus Glycerin, Diethylenglykol, Polyethylenglykol oder 1,2-Propylenglykol und Mischungen hiervon ausgewählt ist, c) kationische und nichtionische Emulgatoren d) 70 bis 90 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, die sich zur weichmachenden Ausrüstung von Papier und Textilien eignet.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### „Niedrigviskose Dispersion zur Papier- und Textilbehandlung“

---

Die vorliegende Erfindung betrifft konzentrierte, niedrigviskose wäßrige Dispersionen zur Behandlung von Papier und Textilien, ein Herstellverfahren für diese Dispersion sowie die Verwendung der Dispersion zur weichmachenden Ausrüstung von Papier und Textilien.

Bei vielen Produkten der Papier- und Textiltechnik spielt die Weichheit eine wichtige Rolle. So erwartet der Verbraucher, daß sich Textilien oder Papierprodukten, z.B. Papiertaschentüchern, Haushaltstücher oder Hygieneartikeln, möglichst weich anfühlen. Zur weichmachenden Ausrüstung von Papier und Textilien sind daher bereits eine Vielzahl von geeigneten Verbindungen und Zusammensetzungen bekannt. Aus der US 3,594,224 ist bekannt, daß bestimmte quaternäre Ammoniumverbindungen geeignet sind, um die Weichheit von Cellulosefasern zu verbessern. Die WO 96/08601 schlägt ein polysiloxanhaltiges Behandlungsmittel für Tissueprodukte vor, wobei das Mittel neben Polysiloxanen noch eine Polyhydroxyverbindung, wie Polyethylenglykol oder Glycerin enthält. Die WO 94/10381 beschreibt Mischungen von quaternären Ammoniumverbindungen und Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol zur weichmachenden Ausrüstung von Papierprodukten und cellulosehaltigen Fasern. Die EP 569 847 A1 beschreibt als Wirkstoffkomponente für Wäscheweichspülerformulierungen alkoxylierte natürliche Öle und Fette. In der EP 494 769 A2 werden Textilweichmacher auf Basis von Pentaerythritestern beschrieben. Die EP 698 140 B1 beansprucht Tissue-Papier, welches mit einem trikomponentigen Weichmacher behandelt wird. Als weichmachende Komponente werden Sorbitanfettsäureester verwendet. Diese Verbindungen werden in Form wäßriger Dispersionen formuliert und in geeigneter Weise auf die Produkte aufgetragen. Als geeignetes Emulgatorsystem schlägt die EP 698 140 B1

nichtionische Emulgatoren, wie Alkyl(oligo)glycoside oder ethoxylierte bzw. propoxylierte Sorbitanester in Kombination mit ausgewählten Polyhydroxyverbindungen vor.

Diese Mittel enthalten häufig aber nur bis zu 10 Gew.-% an Aktivsubstanzen, da höher konzentrierte Dispersionen auch eine deutlich erhöhte Viskosität aufweisen können, die eine direkte Verarbeitung, z.B. mittels Sprühauftrag auf die Textil- oder Papierbahn, erschwert oder unmöglich macht. Derartige hochkonzentrierten Dispersionen neigen auch schneller zum Entmischen bzw. Brechen und weisen eine verringerte Lagerstabilität auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, konzentrierte aber niedrigviskose Mittel in Form wäßriger Dispersionen für die weichmachende Behandlung von Papier und Textilien bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß Dispersionen, die eine ausgewählte Weichmacherkombination auf Basis von Glycerin und dessen Derivaten enthalten, die oben genannten Anforderungen an niedrige Viskosität und hohe Stabilität erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher konzentrierte, niedrigviskose, wäßrige Dispersionen zur weichmachenden Ausrüstung von Papier und Textilien, die enthalten

- a) eine nichtionische Weichmacherkomponente die aus Mono- oder Diestern des Glycerins mit C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und Mischungen hiervon ausgewählt ist,
- b) eine Polyolverbindung
- c) kationische und nichtionische Emulgatoren
- d) 70 bis 90 Gew.-% Wasser

und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) und b) zwischen 2,5 : 1 und 1 : 2,5 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind niedrigviskos, d.h. sie weisen vorzugsweise eine Brookfield-Viskosität, gemessen bei 20 °C mit Spindel 1 und 20 U/min pro Minute, zwischen 1 und 100 mPa s und insbesondere zwischen 1 und 50 mPa s auf. Besonders bevorzugt sind Dispersionen deren Viskosität unter 10 mPa s liegt. Der Wassergehalt liegt

zwischen 70 und 90 Gew.-%, wobei Dispersionen mit weniger als 80 Gew.-% Wasser bevorzugt sind. Die Dispersion sind feinteilig und lagerstabil und können direkt auf das Papier oder die Textilien aufgetragen werden. Eine zusätzliche Verdünnung oder sonstige Konditionierung ist nicht notwendig.

Die Dispersionen eignen sich allgemein zur weichmachenden Behandlung von Papier oder Textilien. Sie können sowohl zur permanenten Ausrüstung, aber auch zur temporären Ausrüstung verwendet werden. So ist es möglich, die Dispersionen bei der Herstellung oder Veredelung von Papierprodukten oder Textilien einzusetzen oder als Nachbehandlungs- oder Wäscheweichspülmittel bei der maschinellen oder industriellen Wäsche bzw. als Tumblerhilfsmittel.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden unter Textilien alle textilen Stückwaren verstanden, die synthetische oder natürliche Fasern, z.B. Wolle, Baumwolle, Polyamid-Polyester- oder Polyacrylfasern bzw. Mischungen dieser Fasern enthalten. Es können aber auch die Textilfasern selbst mit den Dispersionen behandelt werden.

Neben Papier und Papierprodukten können auch cellulosehaltige Fasern, z.B. Zell- und Holzstofffasern sowie Vliese aus diesen Fasern mit den Dispersionen behandelt werden.

Bevorzugt ist die Verwendung der Dispersionen zur weichmachenden Ausrüstung von Papier bzw. Papierprodukten. Dazu zählt z.B. Tissuepapier, welches bei der Herstellung von Taschen-, Küchen- bzw. Haushaltstüchern, sowie Hygieneartikeln wie Tampons, Toilettenpapier und Windeln verwendet wird.

Bei der Behandlung von Papier oder Textilien können alle dem Fachmann bekannten Verfahren zum Aufbringen von flüssigen Behandlungsmittel eingesetzt werden, z.B. durch Drucken, Sprühen, Pflatschen, Fouladieren, Leimpresen, Luftdüsen, Rakel, Walzen oder Gravur. In der Regel werden dazu Textil- oder Papierbahnen in geeigneten Maschinen mit den Dispersionen in Kontakt gebracht und dabei die Dispersion in geeigneten Mengen auf das Textilgut bzw. das Papier aufgebracht. Bei der Behandlung von Textilgut sind auch Aufziehverfahren möglich, bei denen das Textilgut in der wäßrigen Dispersion verweilt und die Wirkstoffe dabei auf die Fasern aufziehen. Die Dispersionen können

gegebenenfalls auch in heißem Zustand, d.h. bei Temperaturen bis 80 °C eingesetzt werden.

Derartige Verfahren sind für die Papierveredelung beispielsweise im **Handbook of Paperboard and Board**, R.R.A. Higham, BB Ltd., London 1970, Seiten 142 bis 169 oder für die Textiltechnik in **Veredelung von Textilien**, VEB Fachbuchverlag Leipzig 1990, Seiten 193 bis 228 beschrieben.

Als nichtionische weichmachende Komponente a) enthalten die Dispersionen Mono- oder Diester des Glycerins mit C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren, wobei die C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können. Geeignet sind insbesondere Glycerinester auf Basis gesättigter, linearer Fettsäuren, wie beispielsweise der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- oder Behensäure bzw. Mischungen dieser Säuren. Die Mono- oder Diglyceride können auch in Form von Mischungen eingesetzt werden, wie sie bedingt durch das technische Herstellverfahren anfallen. Die Glyceride können auch in beliebigen Mischungen von Mono- und Diglyceriden enthalten sein. Bevorzugt sind aber Dispersionen, die, bezogen auf die Weichmacherkomponente a), zu mindestens 60 Gew.-% Diglyceride enthalten. Die Dispersionen enthalten die nichtionische Weichmacherkomponente a) vorzugsweise in Mengen zwischen 1 und 14 Gew.-%, wobei solche Dispersionen bevorzugt sind, die den Weichmacher in Mengen zwischen 5 und 10 Gew.-% enthalten.

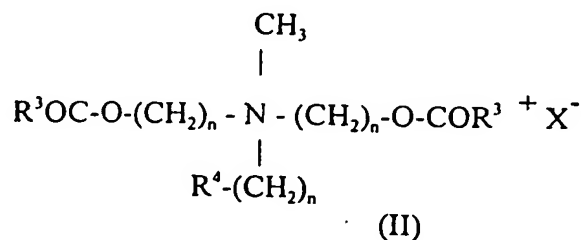
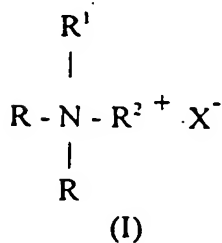
Als weiteren wesentlichen Inhaltsstoff enthalten die Dispersionen mindestens eine Polyverbindung b) in solchen Mengen, daß das Gewichtsverhältnis zwischen der nichtionischen Weichmacherkomponente und der Polyolverbindung im Bereich von 2,5 : 1 bis 1 : 2,5 und vorzugsweise im Bereich von 2,0 : 1 bis 1 : 1 liegt. Unter Polyolverbindung werden organische Verbindungen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen und mindestens zwei Hydroxylgruppen im Molekül verstanden, wobei die Hydroxylgruppe nicht derivatisiert sind. Geeignete Polyolverbindungen sind beispielsweise Glycerin und dessen Dimeren oder Trimeren. Glykole und deren Polymeren, Pentaerythrit, Di- und Trimethylolpropan. Sorbitan, Manitol, Xylitol, Glucose, Mannose oder Fructose.

Bevorzugt enthalten die Dispersionen als Polyolverbindung Glycerin, Diethylenglykol, Polyethylenglykol oder 1,2-Propylenglykol und Mischungen hiervon. Bevorzugt sind weiterhin solche Dispersionen, die Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 200 und 1000 und vorzugsweise zwischen 200 und 600 enthalten.

Der Anteil an Polyolverbindungen b) liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 12,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich zwischen 5 und 10 Gew.-%. Besonders geeignet sind dabei Mischungen aus Glycerin mit Polyethylenglykol und insbesondere solche Mischungen, bei denen das Gewichtsverhältnis zwischen Glycerin und Polyethylenglykol zwischen 10 : 1 und 6 : 1 beträgt. Die Glykole sind vorzugsweise in Mengen zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-% enthalten.

Als Emulgatoren c) für die nichtionischen Weichmacher enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen ein System aus kationischen und nichtionischen Emulgatoren. Als nichtionische Emulgatoren eignen sich insbesondere Fettsäuren und Fettalkohole bzw. deren Derivate, insbesondere deren Umsetzungsprodukte mit Alkoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Als kationische Emulgatoren kommen vorzugsweise Verbindungen mit mindestens einem kationisch geladenen Stickstoffatom in Frage.

Geeignete kationische Emulgatoren sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II)



wobei R für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 C-Atomen, R<sup>1</sup> für einen gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R<sup>2</sup> entweder gleich R oder R<sup>1</sup> ist und COR<sup>3</sup> für

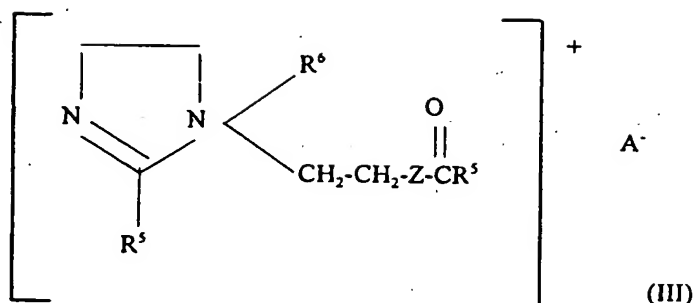


einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht sowie  $R^4$  gleich Wasserstoff oder OH bedeutet, wobei n den Wert 1, 2 oder 3 hat und X entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Metophosphat- oder Phosphation ist, sowie Mischungen dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die Alkylreste mit 16 bis 18 C-Atomen enthalten.

Beispiele für kationische Emulgatoren der Formel (I) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecyldimethylammoniumchlorid. Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-ammonium-methosulfat, Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat und Bis-(palmitoyl)ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder. Neben den Verbindungen der Formeln (I) und (II) können auch kurzkettige, wasserlösliche, quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Trihydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Cetyl-trimethyl-ammonium-chlorid. Auch protonierte Alkylaminverbindungen, die weichmachende Wirkung aufweisen, sind geeignet.

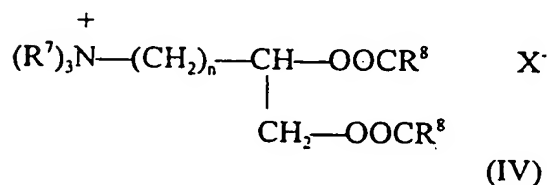
Werden quaternierte Verbindungen der Formel (II) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 25, vorzugsweise zwischen 10 und 25 und insbesondere zwischen 15 und 20 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von 30 : 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70 : 30 haben.

Neben den oben beschriebenen quaternären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise quaternäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (III)



wobei  $\text{R}^5$  einen gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen,  $\text{R}^6$  einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder Wasserstoff bedeutet und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und A ein Anion ist.

Weitere geeignete quaternäre Verbindungen sind durch Formel (IV) beschrieben,



wobei  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig ausgewählt für eine  $\text{C}_{1-4}$  Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht,  $\text{R}^8$  jeweils unabhängig ausgewählt eine  $\text{C}_{8-28}$  Alkylgruppe darstellt und n eine Zahl zwischen 0 und 5 ist. X steht für ein Anion, beispielsweise ein Halogenid-, Methosulfat-, Metophosphat- oder Phosphation. Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten die kationischen Emulgatoren vorzugsweise in Mengen zwischen 0,5 und 3,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,0 und 2,0 Gew.-% an.

Weiterhin enthalten die Dispersionen nichtionische Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der alkoxylierten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, der alkoxylierten Fettsäureester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen und der alkoxylierten Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, wobei die alkoxylierten Verbindungen HLB-Werte zwischen 3 und 20 und vorzugsweise zwischen 8

und 16 aufweisen. Der HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic-Balance) ist ein Maß für die Wasser- bzw. Öl-Löslichkeit nichtionischer Tenside (vergl. Römpf Chemie Lexikon, Band 3, 9. Auflage 1990, Seite 1812-13). Er ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{VZ}{SZ} \right)$$

wobei SZ für die Säurezahl und VZ für die Verseifungszahl der entsprechenden Verbindung steht.

Die Fettsäureesteralkoxylate sind bekannte Verbindungen, die beispielsweise in der US 2,678,935, US 3,539,518, US 4,022,808 oder GB 1,050,497 beschrieben werden, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist.

Die alkoxylierten Fettsäureester können durch alle dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxyliertem Methanol, wie es beispielsweise die US 3,539,518 beschreibt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung von Fettsäureestern mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren, wie in der US 4,022,808 beschrieben. Vorzugsweise werden die Fettsäurealkylesteralkoxylate aber durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylester mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an hydrophobierten Hydrotalciten hergestellt. Dieses Syntheseverfahren sind in den Offenlegungsschriften WO 90/13533 und WO 91/15441, deren Offenbarung auch Teil der vorliegenden Anmeldung ist, ausführlich beschrieben. Die dabei entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkte. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und Fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

Beispiel für besonders geeignete nichtionische Emulgatoren sind C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 7 bis 14 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Cetyl/Stearylalkohol mit 20 Mol

Ethylenoxid sowie  $C_{12-18}$ -Fettsäuren bzw. Fettsäureester mit  $C_{1-4}$ -Alkoholen, die zwischen 8 und 16 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettsäure oder Ester enthalten.

Weitere geeignete nichtionische Emulgatoren sind ausgewählt aus der Gruppe der Alkyl(oligo)glycoside der Formel  $R-O-[Z]_x$  in der R für einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, Z für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 C-Atomen und x für eine Zahl zwischen 1 und 10 steht. Alkyl(oligo)glycoside, ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus DE 19 43 689 A1 oder aus DE 38 27 543 A1 bekannt.

Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem mittleren Oligomerisationsgrad bis etwa 2 besonders geeignet sind. Als Glycosid-Rest ist in den handelsüblichen Alkyloligoglycosiden der Glucosidrest enthalten.

Der Anteil an nichtionischen Emulgatoren liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%.

Die Dispersionen enthalten als Lösungsmittel d) Wasser in Mengen zwischen 70 und 90 Gew.-%. Vorzugsweise wird entsalztes Wasser verwendet. Es kann aber auch Leitungswasser verwendet werden. Der pH-Wert der Dispersionen liegt vorzugsweise im Bereich von 4,5 bis 7,5 und insbesondere im Bereich zwischen 5,0 und 6,5 und kann durch Zugabe von geeigneten Säuren, z.B. HCl oder Basen, wie wäßrige Natronlauge, eingestellt werden.

Neben den beschriebenen Inhaltsstoffen a) bis d) können die erfindungsgemäßen Dispersionen noch weitere, in der Papier- bzw. Textiltechnik übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Dazu zählen z.B. Biozide, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Entschäumer, Soil-release-Verbindungen, UV-Absorbentien, Parfümöle oder Duftstoffe und sonstige aus native Quellen gewonnene Additive, z.B. Vitamine oder Pflanzenextrakte.

Die beschriebenen Dispersionen können auf jede dem Fachmann bekannte Weise hergestellt werden. Es ist aber bevorzugt, den nichtionischen Weichmacher und den kationischen Emulgator gemeinsam zu einer Mischung der restlichen Komponenten (nichtionischer Emulgator, Glycerin und Wasser sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe) zu geben, wobei es in Abhängigkeit von den Schmelzpunkten der einzelnen Komponenten notwendig sein kann, die Mischungen zu erwärmen, in der Regel auf Temperaturen zwischen 40 und 80 °C. Anschließend wird die Rohdispersion intensiv vermischt.

Die Dispersionen sind feinteilig und enthalten zu mindestens 90 % (Anzahlverteilung) Teilchen, die kleiner als 1000 nm, vorzugsweise kleiner als 500 nm sind. Daher können nur solche Homogenisatoren verwendet werden, die ausreichend große Scherkräfte übertragen, um die gewünschten feinteiligen Dispersionen zu erhalten. Geeignete Geräte sind beispielsweise Hochdruck- oder Ultraschall-Homogenisatoren.

Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von bestimmten Homogenisatoren zu Dispersionen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften führt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Dispersionen, wobei zunächst die Komponenten a) bis c) und die ggf. vorhandenen Hilfsstoffe in Wasser dispergiert werden und diese Rohdispersion anschließend mit einem dem Fachmann bekannten Hochdruckhomogenisator, wie er beispielsweise von der Firma APV Homogenisator GmbH, Lübeck, hergestellt wird, bei Drücken zwischen 10 und 600 bar homogenisiert wird. Besonders bevorzugt ist es in diesem Fall, die Homogenisierung bei Drücken zwischen 25 und 250 bar durchzuführen.

Wie bei der Verwendung von Hochdruckhomogenisatoren üblich, wird die Rohdispersion zunächst bei niedrigen Drücken, d.h. im Bereich von 10 bis 50 bar und anschließend bei höheren Drücken, oberhalb 50 bar, homogenisiert. Dabei kann es vorteilhaft sein, die Dispersionen mehrfach bei unterschiedlichen Drücken zu homogenisieren. Weiterhin ist es bevorzugt, die Homogenisierung bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 25 und 70 °C, durchzuführen. In Abhängigkeit von den eingesetzten Hilfs- und

Zusatzstoffen kann es daher auch bevorzugt sein, diese erst nach der Homogenisierung den Dispersionen zuzugeben.

### Beispiele

Es wurden drei verschiedene Dispersionen hergestellt, indem zunächst der nichtionische Weichmacher mit dem kationischen Emulgator bei 70 °C geschmolzen wurde. Diese Schmelze wurde dann zu den restlichen Komponenten, die bei 70 °C in einem Rührkessel vorgelegt wurden, zugegeben und 15 Minuten gerührt. Die so erhalten Rohdispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann bei 40 °C mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators der Fa. APV Homogenisator GmbH, Lübeck, Modell LAB 60/60 einmal bei 50 bar und zweimal bei 200 bar homogenisiert. Der pH-Wert der Dispersion betrug 5,5.

Nur die erfindungsgemäße Dispersion 1 weist die gewünschte niedrige Viskosität auf, während die Vergleichsdispersionen 2 und 3 eine nicht mehr bestimmbar hohe Viskosität zeigten.

Die Zusammensetzung der Konzentrate 1 bis 3 ist Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1 (Mengenangaben in Gew.-% Aktivsubstanz)

	1	2	3
Glycerin-di-C <sub>16/18</sub> -Fettsäureester	9,7	10,6	12
Glycerin	4,8	2,7	2,5
Polyethylenglykol MG 400	0,5	0,5	0,5
Dehyquart Au 46	1,4	1,5	1,4
Stantex S 6030	0,9	1,8	1,6
Gewichtsverhältnis Weichmacher zu Glycerin	1,8 : 1	3,3 : 1	4,0 : 1
Viskosität [mPa s]**	12,5	n.b.*	n.b.*

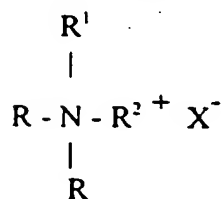
\* nicht bestimmt, da Dispersion bei 40 °C nicht homogenisierbar

\*\* Brookfield, Spindel 1, 20 °C, 20 U/min, Viskosimeter Typ RVF, Fa. Brookfield Eng. Ltd.

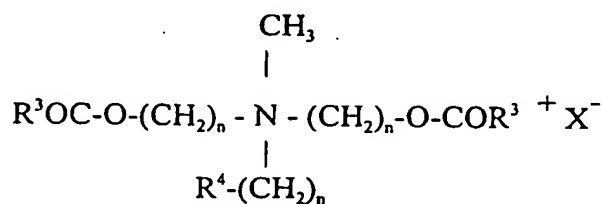
Dehyquart Au 46	Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat (Fa. Henkel)
Stantex S 6030	ethoxyliertes Methyllaurat mit 12 Teile Ethylenoxid (Fa. Henkel)

### Patentansprüche

1. Konzentrierte, niedrigviskose, wäßrige Dispersion zur weichmachenden Ausrüstung von Textilien oder Papier, die enthält
  - a) eine nichtionische Weichmacherkomponente, die aus Mono- oder Diestern des Glycerins mit C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und Mischungen hiervon ausgewählt ist,
  - b) eine Polyolverbindung,
  - c) kationische und nichtionische Emulgatoren,
  - d) 70 bis 90 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponenten a) und b) zwischen 2,5 : 1 und 1 : 2,5 beträgt.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Brookfield-Viskosität, gemessen bei 20 °C mit Spindel 1 bei 20 U/min, zwischen 1 und 100 mPa s und vorzugsweise zwischen 1 und 50 mPa s aufweisen.
3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolverbindung ausgewählt ist aus Glycerin, Diethylenglykol, Polyethylenglykol oder 1.2-Propylenglykol und Mischungen hiervon.
4. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische Emulgatoren quaternäre Ammoniumverbindungen der Formeln (I) oder (II) enthalten sind



(I)



(II)

wobei R für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 C-Atomen, R<sup>1</sup> für einen gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R<sup>2</sup> entweder gleich R oder R<sup>1</sup>



ist und COR<sup>3</sup> für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 C-Atomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht, sowie R<sup>4</sup> gleich Wasserstoff oder OH bedeutet, wobei n den Wert 1, 2 oder 3 hat und X entweder ein Halogenid-, Methosulfat- oder Metophosphation ist.

5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Emulgatoren alkoxylierte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, alkoxylierte Fettsäureester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen mit Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen und/oder alkoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten sind, wobei die alkoxylierten Verbindungen HLB-Werte zwischen 3 und 20 aufweisen.
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtionische Weichmacherkomponente a) in Mengen zwischen 1 und 14 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen zwischen 5 und 10 Gew.-% enthalten ist.
7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Emulgator in Mengen von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten ist.
8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Emulgator in Mengen von 0,5 bis 3,0 Gew.-% enthalten ist.
9. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) eine Mischung aus Glycerin und Polyethylenglykol enthalten ist.
10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Glycerin und Polyethylenglykol zwischen 10 : 1 und 6 : 1 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) bis c) und die ggf. vorhandenen Hilfsstoffe

in Wasser dispergiert werden und diese Rohdispersion anschließend mit einem Hochdruckhomogenisator bei Drücken zwischen 10 und 600 bar homogenisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohdispersion bei Drücken von 25 bis 250 bar homogenisiert wird.
13. Verwendung von Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur weichmachenden Ausrüstung von Papier.
14. Verwendung von Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur weichmachenden Ausrüstung von textilen Stückwaren.
15. Verwendung von Dispersionen gemäß Anspruch 1 als Weichspülmittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No  
PCT/EP 98/04534

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D1/835 D21H21/24 D06M13/148 D06M13/224

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D D21H D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 691 396 A (HOECHST AG) 10 January 1996 see page 6, line 5 - page 7, line 25; claims	1-7, 14, 15
Y	see page 7, line 38 - line 51	1-15
Y	EP 0 431 652 A (PROCTER & GAMBLE) 12 June 1991 see page 12, line 25 - line 38	1-15
A	DE 35 01 521 A (HENKEL KGAA) 24 July 1986  see the whole document	1-12, 14, 15
A	US 5 223 096 A (PHAN DEAN V ET AL) 29 June 1993 see the whole document	13
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 1998

Date of mailing of the international search report

16/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 98/04534

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 26974 A (PROCTER & GAMBLE) 24 November 1994 -----	13
A	FR 2 540 901 A (ELF AQUITAINE) 17 August 1984 see the whole document -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/04534

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0691396	A	10-01-1996	DE 4420188 A CA 2151320 A JP 8060544 A	14-12-1995 10-12-1995 05-03-1996
EP 0431652	A	12-06-1991	US 5116520 A AT 129520 T AU 649960 B AU 6222690 A CA 2023876 A CN 1050576 A DE 69023209 D ES 2078935 T JP 3161570 A MX 171878 B	26-05-1992 15-11-1995 09-06-1994 14-03-1991 07-03-1991 10-04-1991 30-11-1995 01-01-1996 11-07-1991 22-11-1992
DE 3501521	A	24-07-1986	EP 0188242 A JP 61167083 A US 4776965 A	23-07-1986 28-07-1986 11-10-1988
US 5223096	A	29-06-1993	AT 140739 T AU 670415 B AU 2804092 A BR 9206706 A CA 2122242 A DE 69212493 D DE 69212493 T DK 610337 T EP 0610337 A EP 0718436 A ES 2090699 T FI 942001 A GR 3021274 T JP 7500641 T MX 9206292 A NO 941554 A PT 101214 A SK 50094 A WO 9309287 A	15-08-1996 18-07-1996 07-06-1993 14-03-1995 13-05-1993 29-08-1996 05-12-1996 26-08-1996 17-08-1994 26-06-1996 16-10-1996 02-05-1994 31-01-1997 19-01-1995 01-08-1993 30-06-1994 28-02-1994 05-01-1995 13-05-1993
WO 9426974	A	24-11-1994	US 5385642 A AT 149045 T AU 695652 B AU 6669694 A CA 2162359 A DE 69401774 D DE 69401774 T DK 698142 T EP 0698142 A ES 2100062 T GR 3022618 T JP 8510299 T NZ 266093 A	31-01-1995 15-03-1997 20-08-1998 12-12-1994 24-11-1994 27-03-1997 26-06-1997 01-04-1997 28-02-1996 01-06-1997 31-05-1997 29-10-1996 24-11-1997
FR 2540901	A	17-08-1984	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D1/835 D21H21/24 D06M13/148 D06M13/224

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D D21H D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 691 396 A (HOECHST AG) 10. Januar 1996 siehe Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 25; Ansprüche	1-7, 14, 15
Y	siehe Seite 7, Zeile 38 - Zeile 51 ---	1-15
Y	EP 0 431 652 A (PROCTER & GAMBLE) 12. Juni 1991 siehe Seite 12, Zeile 25 - Zeile 38 ---	1-15
A	DE 35 01 521 A (HENKEL KGAA) 24. Juli 1986  siehe das ganze Dokument ---	1-12, 14, 15
A	US 5 223 096 A (PHAN DEAN V ET AL) 29. Juni 1993 siehe das ganze Dokument ---	13
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 26974 A (PROCTER & GAMBLE) 24. November 1994 ---	13
A	FR 2 540 901 A (ELF AQUITAINE) 17. August 1984 siehe das ganze Dokument -----	1-15

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/04534

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0691396 A	10-01-1996	DE 4420188 A CA 2151320 A JP 8060544 A	14-12-1995 10-12-1995 05-03-1996
EP 0431652 A	12-06-1991	US 5116520 A AT 129520 T AU 649960 B AU 6222690 A CA 2023876 A CN 1050576 A DE 69023209 D ES 2078935 T JP 3161570 A MX 171878 B	26-05-1992 15-11-1995 09-06-1994 14-03-1991 07-03-1991 10-04-1991 30-11-1995 01-01-1996 11-07-1991 22-11-1992
DE 3501521 A	24-07-1986	EP 0188242 A JP 61167083 A US 4776965 A	23-07-1986 28-07-1986 11-10-1988
US 5223096 A	29-06-1993	AT 140739 T AU 670415 B AU 2804092 A BR 9206706 A CA 2122242 A DE 69212493 D DE 69212493 T DK 610337 T EP 0610337 A EP 0718436 A ES 2090699 T FI 942001 A GR 3021274 T JP 7500641 T MX 9206292 A NO 941554 A PT 101214 A SK 50094 A WO 9309287 A	15-08-1996 18-07-1996 07-06-1993 14-03-1995 13-05-1993 29-08-1996 05-12-1996 26-08-1996 17-08-1994 26-06-1996 16-10-1996 02-05-1994 31-01-1997 19-01-1995 01-08-1993 30-06-1994 28-02-1994 05-01-1995 13-05-1993
WO 9426974 A	24-11-1994	US 5385642 A AT 149045 T AU 695652 B AU 6669694 A CA 2162359 A DE 69401774 D DE 69401774 T DK 698142 T EP 0698142 A ES 2100062 T GR 3022618 T JP 8510299 T NZ 266093 A	31-01-1995 15-03-1997 20-08-1998 12-12-1994 24-11-1994 27-03-1997 26-06-1997 01-04-1997 28-02-1996 01-06-1997 31-05-1997 29-10-1996 24-11-1997
FR 2540901 A	17-08-1984	KEINE	